

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

MINI  
July 21, 2003  
BOKB, LLP  
703-203-8000  
2185-0702P  
2 OF 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年10月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-311246

[ST.10/C]:

[JP2002-311246]

出 願 人

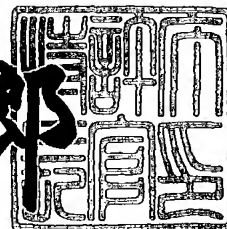
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 5月23日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038583

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P154978  
 【提出日】 平成14年10月25日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 G03F 7/004  
 C23F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業  
 株式会社内

【氏名】 秋田 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業  
 株式会社内

【氏名】 山口 訓史

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-216355

【出願日】 平成14年 7月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

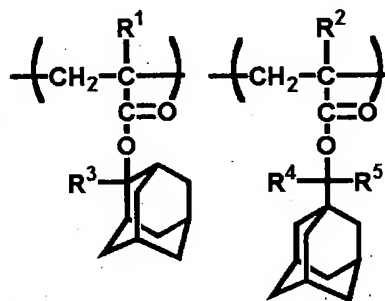
【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位及び下式 (I a)、(I b) のいずれかで示される酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、感放射線性酸発生剤としてN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルとオニウム塩とを含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



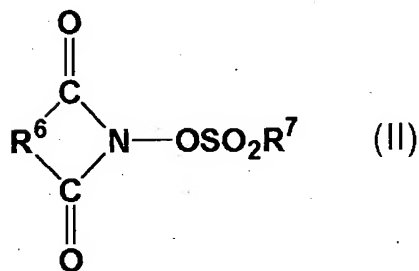
(Ia)

(Ib)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 $R^3 \sim R^5$  は、それぞれ独立に炭素数 1～8 のアルキル基を表す。)

【請求項 2】

N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルが下式 (II) で示される



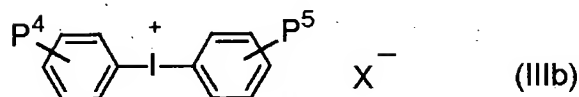
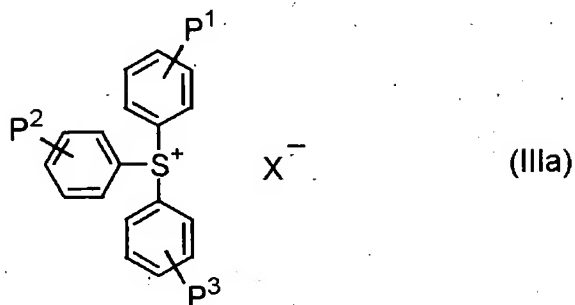
請求項 1 記載の組成物。

(式中、 $R^6$  は、アリレン、置換されていてもよいアルキレン又は置換されていてもよいアルケニレンを表し、 $R^7$  は、置換基で置換されていてもよいアルキ

ル又はアリールを表す。)

【請求項3】

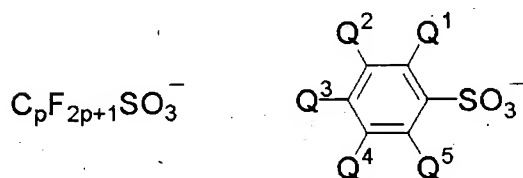
オニウム塩が下式 (III a)、(III b) のいずれかで示される請求項1又は2記載の組成物。



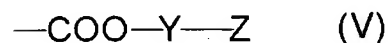
(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、 $P^4$ 、 $P^5$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。 $X^-$ は対イオンを表す。)

【請求項4】

前記対イオン $X^-$ が下式 (IV a) 及び (IV b) のいずれかで示される請求項1～3のいずれかに記載の組成物。



(式中、 $p$ は1～8の整数を表し、 $Q^1 \sim Q^5$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～12の分岐していてもよいアルキル基、炭素数1～12の分岐していてもよいパーフルオロアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、電子吸引基、又は下式 (V) で示される基を表す。



式中、Yは、チオエーテル結合もしくはエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～16のアルキレン基を表す。Zは、水素原子又は炭素数3～20の脂環式炭化水素基を表す。)

【請求項5】

式(I I)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルと、式(I I I a)、(I I I b)から選ばれる少なくとも1つのオニウム塩が9:1～1:9の重量割合で存在する請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】

組成物中に含まれる、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位及び式(I a)、(I b)いずれかで示される酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂100重量部当たり、感放射線性酸発生剤を0.3～50重量部含有する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】

さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体の微細加工には、通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー(Rayleigh)の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレ

ーザー、波長193nmのArFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザーが有望視され、その後は波長13nm以下の軟X線(EUV)が光源として提案されている。また、これらと若干タイプの異なるリソグラフィ技術として電子線リソグラフィについても精力的に研究されている。

## 【0003】

このような光源に適したレジストとして、酸触媒の化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが提案されている。化学増幅型レジストは、放射線の照射部で酸発生剤から酸が発生し、その後の熱処理(post exposure bake; 以下、PEBと略すことがある)によって、その酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。

## 【0004】

化学増幅型のポジ型レジストには、アルカリ可溶基を酸の作用により解裂する基で保護した樹脂を、酸発生剤と組み合わせて用いることが多い。このような酸の作用により解裂する基として、2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基のような保護基を用いると、高い解像度と良好なドライエッチング耐性が得られることが報告されている(例えば、特許文献1、非特許文献1参照)。また、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルまたはメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとヒドロキシスチレンの共重合体樹脂を用いた電子線用レジストが示され、特にメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとヒドロキシスチレンの共重合体樹脂を用いたものが、高感度でエッチング耐性にも優れ、KrFエキシマレーザー露光においても高い解像度を得られることが報告されている(例えば、非特許文献2参照)。

## 【0005】

しかしながら、電子線リソグラフィにおいては、これらのレジストをそのまま用いると、感度が低く、集積回路の製造においてはスループットが問題となっている。この観点からレジストの高感度化が求められているが、一般にレジストの感度を高めれば、解像度が劣化し、パターン形状及びパターン側壁の平滑性(エ

ッジラフネス) が不良となる。パターンのエッジラフネスは、これが大きいと微細加工の精度に影響を与えるため、平滑であることが望まれている。このように従来のレジストでは、感度、解像力、パターン形状などの性能において、これらを十分満足できる結果はほとんど得られていない。

【特許文献 1】

特開平 9 - 7 3 1 7 3 号公報 第 1 ~ 8 頁

【非特許文献 1】

S. Takechi et al., J. Photopolym. Sci. Technol., Vol.9, No.3, 475-487 (1996)

【非特許文献 2】

Nozaki et al., J. Photopolym. Sci. Technol., Vol.13, No.3, 397-403 (2000)

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高感度、高解像力を有し、特に改善されたラインエッジラフネスを与える、電子線、EUVリソグラフィなどに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0 0 0 7】

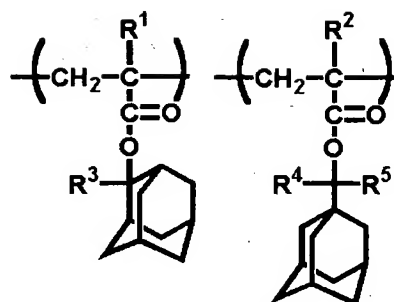
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を加えた結果、特定の酸発生剤を組み合わせることで、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスを与えることを見出し、本発明を完成した。

【0 0 0 8】

すなわち、本発明は、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位及び下式(Ia)、(Ib)のいずれかで示される酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、感放射線性酸発生剤としてN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルとオニウム塩とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。





(Ia)

(Ib)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、R<sup>3</sup>～R<sup>5</sup>は、それぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基を表す。)

【0009】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のレジスト組成物における樹脂成分は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自体ではアルカリ水溶液に対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ水溶液に可溶性となるものであって、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位と酸に不安定な基を持つ重合単位が前記式(Ia)、(Ib)のいずれかで示される重合単位の少なくとも2種類を必須に有する。

【0010】

酸に不安定な基を持つ重合単位は、具体的には、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルが挙げられる。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルを重合単位として用いた場合は、解像度が優れるので望ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの中では、特に(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。

## 【0011】

p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、及び(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルから導かれる重合単位を有する樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、アセトキシスチレンと(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとを常法により共重合させた後、適度に加水分解してアセトキシ基の一部もしくはすべてを水酸基に変えることにより製造できる。

## 【0012】

ヒドロキシスチレン又はアセトキシスチレンと(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルと、場合によりさらに、酸に不安定な基を持つモノマー及び/又はその他のモノマーとを用いた共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、適当な溶媒中に原料モノマーを溶解し、そこに重合開始剤を加えて重合を開始させ、加熱下又は除熱下に反応を継続させる方法が採用できる。反応溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、tert-ブタノールのようなアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンのようなエーテル類などが使用できる。また重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチルのような過酸化物、過酸化水素/第一鉄塩、過酸化ベンゾイル/ジメチルアニリンのようなレドックス系開始剤、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウムのような金属アルキル化物などが使用できる。

## 【0013】

本発明のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂成分は、以上説明したような、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、酸に不安定な基を持つ重合単位が式(Ia)、(Ib)のいずれかで示される重合単位を有することが必須であるが、他の重合単位、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどから導かれる各重合単位を含んでいてもよい。さらには、部分的に水素添加されていたり、アルカリに可溶な範囲において、フェノール核にアルキル基やアルコキシ基などが導入されていたりしてもよい。

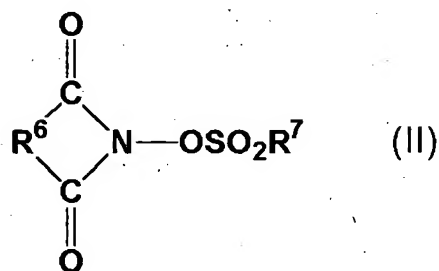
ただし、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位と酸に不安定な基を持つ重合単位が式 (I a)、(I b) のいずれかで示される重合単位は、合計で、樹脂全体のうち 50 モル%以上を占めるようにするのが有利である。両重合単位の割合は、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位：式 (I a)、(I b) のいずれかで示される重合単位のモル比で、通常 99 : 1 ~ 60 : 40 の範囲、好ましくは 95 : 5 ~ 70 : 30 の範囲である。また、式 (I a)、(I b) のいずれかで示される酸に不安定な基を持つ重合単位は、通常 50 モル%以下であり、好ましくは 10 モル%以上、また 45 モル%以下である。

## 【0014】

次に酸発生剤について説明する。本発明の組成物は、アルカリ水溶液に可溶となりうる樹脂、感放射線酸発生剤として、N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルとオニウム塩とを含有することを特徴とする。本発明の組成物は、このような特定の感放射線酸発生剤を組み合わせて用いることにより、解像性の低下なく、高感度を達成でき、またパターン形状、エッジラフネスが良好になるといった効果が奏される。

## 【0015】

酸発生剤のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルとしては、下記式 (II) で示されるものが挙げられる。(式中、 $R^6$  はアリレン、置換されていてもよいアルキレン又は置換されていてもよいアルケニレンを表し、 $R^7$  は置換基で置換されていてもよいアルキル又はアリールを表す。)



## 【0016】

式 (II) において、 $R^6$  で表されるアリレンは、たとえばフェニレンやナフチレンなどであることができ、これらのフェニレンやナフチレンは、無置換でも置換されていてもよい。フェニレンやナフチレンの置換基としては、炭素数 1

～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素のようなハロゲン、ニトロ、アセチルアミノなどが挙げられる。フェニレンは、1，2-フェニレンであるのが、またナフチレンは、1，2-、2，3-又は1，8-ナフチレンであるのが好ましい。

## 【0017】

$R^6$ で表されるアルキレンは、たとえば炭素数1～6のものであることができ、無置換でも置換されていてもよい。また炭素数2以上のアルキレンは、直鎖状でも分岐状でもよい。好ましいアルキレンは、エチレン、プロピレン、トリメチレンなどである。アルキレンの置換基としては、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素のようなハロゲン、炭素数1～4のアルコキシ、無置換の又は、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ、ハロゲン、ニトロ、アセチルアミノのような置換基で置換されたフェニルなどが挙げられる。

## 【0018】

$R^6$ で表されるアルケニレンは、たとえば炭素数2～4のものであることができ、無置換でも置換されていてもよく、また直鎖状でも分岐状でもよい。好ましいアルケニレンは、ビニレンなどである。アルケニレンの置換基としては、無置換の又は、炭素数1～4のアルコキシ、ハロゲン、ニトロ、アセチルアミノのような置換基で置換されたフェニルなどが挙げられる。

## 【0019】

式(II)において、 $R^7$ で表されるアルキルは、例えば炭素数1～12のものであることができ、無置換でも置換されていてもよい。また炭素数3以上のアルキルは、直鎖状、分岐状又は環状であることができる。アルキルの置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン、炭素数1～4のアルコキシ、オキソ、無置換の、又は炭素数1～4のアルキル、ハロゲン、ニトロ、アセチルアミノのような置換基で置換されたフェニルなどが挙げられる。

## 【0020】

$R^7$ で表されるアリールは、例えばフェニルやナフチルなどであることができ、これらのフェニルやナフチルは、無置換であっても置換されていてもよい。フェニルやナフチルの置換基としては、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4の

アルコキシ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン、ニトロ、アセチルアミノなどが挙げられる。

## 【 0 0 2 1 】

式 ( I I ) で示される N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルは、例えば、G.F. Jaubert, Ber.Dtsch. Chem. 28, 360 (1985)、D.E. Ames et al., J. Chem. Soc., 3518 (1955)、又は M.A. Stolberg et al., J. Amer. Chem. Soc., 79, 2615 (1957) に記載の方法に準じて製造される N-ヒドロキシジカルボン酸イミドを、L.Bauer et al., J. Org. Chem. 24, 1293 (1959) などに記載の方法に準じて、塩基性条件下で、アルキル又はアリールスルホニルクロライドと反応させることにより、製造することができる。

## 【 0 0 2 2 】

式 ( I I ) で表される N-ヒドロキシイミド化合物の具体例としては、次のようなものを挙げることができる。

## 【 0 0 2 3 】

N- (エチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (イソプロピルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (ブチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (ヘキシルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (クロロメチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (シクロヘキシルメチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (ベンジルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (フェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (p-又はo-トリルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (2, 5-キシリルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (4-エチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N- (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

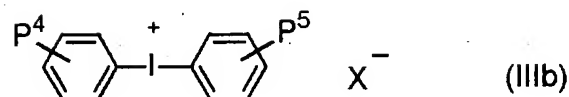
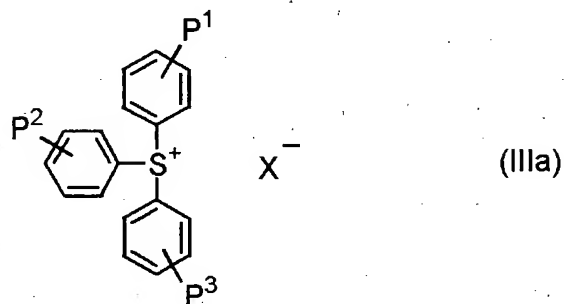
N- (2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、

N-(4-メトキシフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、  
 N-(4-クロロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、  
 N-(2,4,5-トリクロロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、  
 N-(2-又は4-ニトロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、  
 N-(4-メトキシ-2-ニトロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド

N-(1-ナフチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、  
 N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、  
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、  
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、  
 N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、  
 N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0024】

本発明においては、酸発生剤として、かかる式(I I)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルとともに、オニウム塩を用いる。該オニウム塩として、下記式(I I I a)又は(I I I b)で示される塩が挙げられる。

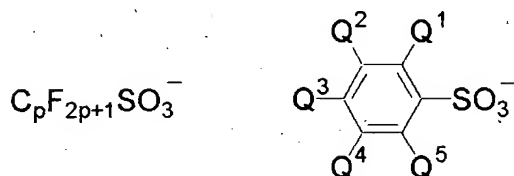


式(I I I a)及び(I I I b)において、P<sup>1</sup>, P<sup>2</sup>, P<sup>3</sup>, P<sup>4</sup>及びP<sup>5</sup>は互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。

具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

【0025】

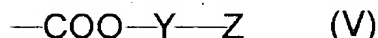
また、上記オニウム塩の対イオン $X^-$ としては、下記式(IVa)及び(IVb)のいずれかで表されるものが好ましい。



(IVa)

(IVb)

式(IVa)において、パーフルオロアルカンスルホネート陰イオンを構成するアルカン部分の炭素数を表す $p$ は1～8の整数である。式(IVb)において、 $Q^1 \sim Q^5$ は、水素原子、水酸基、炭素数1～12の分岐していてもよいアルキル基、炭素数1～12の分岐していてもよいパーフルオロアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、電子吸引基、又は下式(V)で示される基を表す。



(式中、 $Y$ は、チオエーテル結合もしくはエーテル結合を含んでもよい炭素数1～16のアルキレン基を表す。 $Z$ は、水素原子又は炭素数3～20の脂環式炭化水素基を表す。)

例えば、炭素数1～12のパーフルオロアルキル基に該当するものとしては、トリフルオロメチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、炭素数1～12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられ、炭素数1～12のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、電子吸引基としては、フルオロ基、クロル基、ブロモ基などのハロゲン基及びシアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基などが挙げられ、それらの中でもニトロ基が好

ましい。

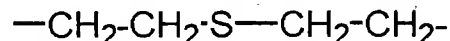
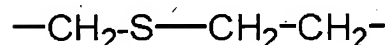
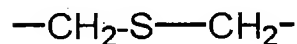
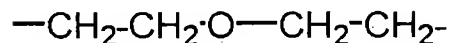
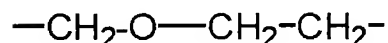
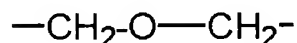
【0026】

また、式(V)で示される基が、式(IVb)において、複数存在する場合は、それらは互いに異なっても同一でもよい。

【0027】

式(V)において、炭素数1～16のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、メチルエチレン基、プロパン2, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、ドデカン-1, 10-ジイル基、ヘキサデカン-1, 16-ジイル基などが挙げられる。

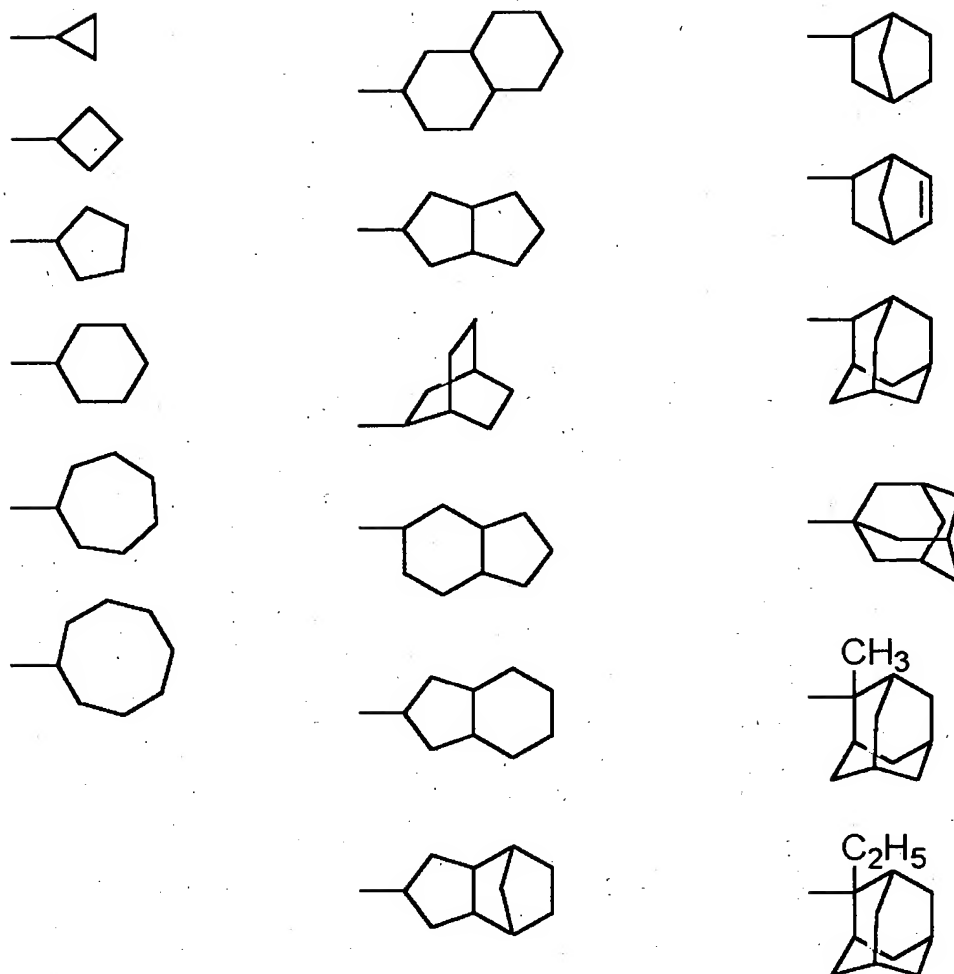
チオエーテル結合もしくはエーテル結合を含んでいる炭素数1～16のアルキル基の例としては、次のようなものが挙げられる。



【0028】

炭素数3～20の脂環式炭化水素基の例としては、次のようなものなどが挙げられる。





上記式において、好ましくはシクロヘキシル基、2-ノルボルナン基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基が挙げられる。

【0029】

式 (I I I a) で示されるトリフェニルスルホニウム塩、式 (I I I b) で示されるジフェニルヨドニウム塩は、市販品があれば、それをそのまま用いることができるほか、常法に従って製造することも可能である。

トリフェニルスルホニウム塩 (I I I a) の製法としては、例えば、相当するトリフェニルスルホニウムブロマイドを目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法や、Chem. Pharm. Bull., Vol.29, 3753 (1981) の記載に準じて、相当するジフェニルスルホキシドとベンゼン系化合物とパーフルオロアルカンスルホン酸とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応させる方法、特開平 8-311018 号公報の記載に準じて、相当するアリールグリニヤ試薬を塩化チオニルと反応させ、次いでトリオルガノシリルハライドと反応させて

トリアリールスルホニウムハライドとした後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法などにより製造できる。

また、式 (I I I a) 中の  $P^1$ 、 $P^2$  び／又は  $P^3$  水酸基である化合物は、上記特開平 8-311018 号公報の記載に準じて、ベンゼン環上にtert-ブトキシ基を有するトリフェニルスルホニウム塩を、その化合物の陰イオンと同じスルホン酸で処理してtert-ブチル基を脱離させることにより製造できる。

#### 【0030】

また、ジフェニルヨードニウム塩 (I I I b) の製法としては、例えば、J. A. m. Chem. Soc., vol.81, 342 (1959) の記載に準じて、ヨージル硫酸と相当するアリール化合物を反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法や、無水酢酸と発煙硝酸の混合液中にヨウ素とトリフルオロ酢酸を加えて得られる反応生成物と相当するアリール化合物を反応させた後目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法、特開平9-179302号公報の記載に準じて、相当するアリール化合物と無水酢酸、ヨウ素酸カリウムの混合物に濃硫酸を滴下して反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法などにより製造できる。

#### 【0031】

式 (I I I a)、(I I I b) に相当するトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩の具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

#### 【0032】

トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、  
 トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、  
 トリフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、  
 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、  
 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、  
 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート

ート

4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、

4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、

トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、

トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、

2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0033】

ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

ジフェニルヨードニウム パーフルオロブタンスルホネート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネ

ート、

ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロオクタンスルホ  
ネート、

【0034】

トリフェニルスルホニウム ベンゼンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム トリイソプロピルベンゼンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム 2-フルオロベンゼンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム 4-フルオロベンゼンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム 4-(n-ブチル)ベンゼンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム 4-(n-オクチル)ベンゼンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム 4-(n-ドデシル)ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリイソプロピルベンゼンスル  
ホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2-フルオロベンゼンスルホナ  
ート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-フルオロベンゼンスルホナ  
ート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンス  
ルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-(n-ブチル)ベンゼンス  
ルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4, 6-トリイソプロピル  
3-ニトロベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-(n-オクチル)ベンゼン  
スルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-(n-ドデシル)ベンゼン  
スルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム ベンゼンスルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム トリイソプロピルベンゼンスル  
ホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 2-フルオロベンゼンスルホナ  
ート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 4-フルオロベンゼンスルホナ  
ート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 2,4-ジフルオロベンゼンス  
ルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 4-(n-ブチル)ベンゼンス  
ルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 4-(n-オクチル)ベンゼン  
スルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 4-(n-ドデシル)ベンゼン  
スルホナート、

4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム ベンゼンスルホナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリイソプロピルベンゼンス  
ルホナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム 2-フルオロベンゼンスルホ  
ナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム 4-フルオロベンゼンスルホ  
ナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム 2,4-ジフルオロベンゼン  
スルホナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム 4-(n-ブチル)ベンゼン

スルホナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム 4-(n-オクチル)ベンゼ  
ンスルホナート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム 4-(n-ドデシル)ベンゼ  
ンスルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム ベンゼンスルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム トリイソプロピルベンゼンスル  
ホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 2-フルオロベンゼンスルホナ  
ート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 4-フルオロベンゼンスルホナ  
ート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 2,4-ジフルオロベンゼンス  
ルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 4-(n-ブチル)ベンゼンス  
ルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 4-(n-オクチル)ベンゼン  
スルホナート、

トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム 4-(n-ドデシル)ベンゼン  
スルホナート、

トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム ベンゼンスルホナート、

トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、

トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム トリイソプロピルベンゼンス  
ルホナート、

トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム 2-フルオロベンゼンスルホ  
ナート、

トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム 4-フルオロベンゼンスルホ  
ナート、

トリス（4-メトキシフェニル）スルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼン  
スルホナート、

トリス（4-メトキシフェニル）スルホニウム 4-（n-ブチル）ベンゼン  
スルホナート、

トリス（4-メトキシフェニル）スルホニウム 4-（n-オクチル）ベンゼ  
ンスルホナート、

トリス（4-メトキシフェニル）スルホニウム 4-（n-ドデシル）ベンゼ  
ンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム 4-（メトキシカルボニル）ベンゼンスルホナー  
ト、

トリフェニルスルホニウム 4-（n-ペンチルオキシカルボニル）ベンゼンス  
ルホナート、

トリフェニルスルホニウム 4-（n-オクチルオキシカルボニル）ベンゼンス  
ルホナート、

トリフェニルスルホニウム 3, 5-ビス（メトキシカルボニル）ベンゼンスル  
ホナート、

トリフェニルスルホニウム 3, 5-ビス（エトキシカルボニル）ベンゼンスル  
ホナート、

トリフェニルスルホニウム 3, 5-ビス（n-オクチルオキシカルボニル）ベ  
ンゼンスルホナート、

トリフェニルスルホニウム 3, 5-ビス（n-ヘキサデカニルオキシカルボニ  
ル）ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス（メトキシカルボニ  
ル）ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス（n-オクチルオキ  
シカルボニル）ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス（n-ヘキサデカニ  
ルオキシカルボニル）ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-（シクロペンチルメチルオキ

シカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-(シクロヘキシルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-(2-シクロヘキシルエチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム (2-ノルボルナンメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-(1-アダマンチルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-(2-アダマンチルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジクロロ-5-(2-シクロヘキシルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 6-ジクロロ-4-(2-シクロヘキシルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3-ブromo-6-(シクロヘキシルメチルカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 6-ジニトロ-4-(2-シクロヘキシルエチルオキシ) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-(10-シクロヘキシル-3, 6-ジオキサデカニルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-(10-シクロヘキシル-3, 6-ジチアデカニルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス(2-シクロヘキシルエチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 4-ビス(2-シクロヘキシルエチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス(2-ノルボルナンメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、



4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス (1-アダマンチルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス (2-アダマンチルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4, 6-トリス (2-シクロヘキシルエチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4, 6-トリス (2-ノルボルナンメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4, 6-トリス (1-アダマンチルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

【0035】

ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホナート、

ジ (4-メトキシフェニル) ヨードニウム p-トルエンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム p-トルエンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム トリイソプロピルベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 2, 4, 6-トリイソプロピル3-ニトロベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 2-フルオロベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 4-(n-ブチル) ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 4-(n-オクチル) ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 4- (n-ドデシル) ベンゼ  
ンスルホナート、

ジフェニルヨードニウム 4- (n-オクチルオキシカルボニル) ベンゼンス  
ルホナート、

ジフェニルヨードニウム 4- (2-シクロヘキシルエチルオキシカルボニル)  
ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 4- (2-シクロヘキシルエ  
チルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 4- (2-ノルボルナンメチ  
ルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 4- (1-アダマンチルメチ  
ルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 4- (2-アダマンチルメチル  
オキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 3, 5-ビス (2-シクロヘキ  
シルエチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 3, 5-ビス (2-ノルボルナ  
ンメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

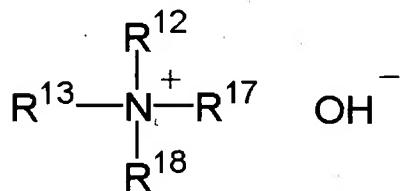
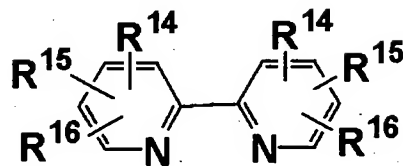
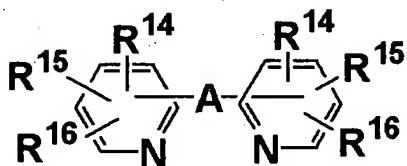
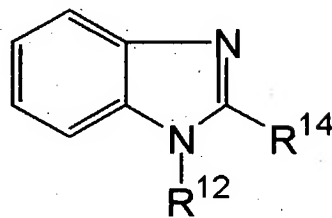
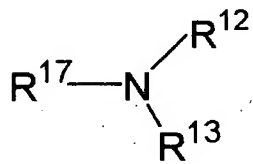
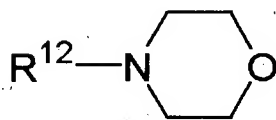
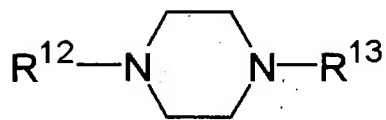
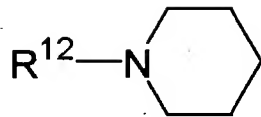
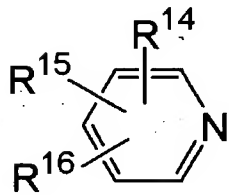
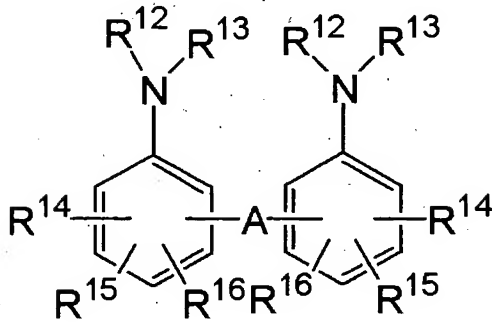
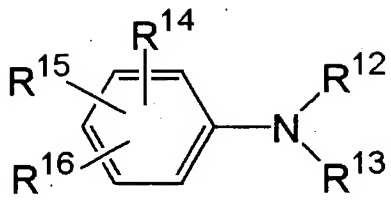
ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 3, 5-ビス (1-アダマンチ  
ルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナート、

ジ (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 3, 5-ビス (2-アダマンチ  
ルメチルオキシカルボニル) ベンゼンスルホナートなど。

#### 【003,6】

また、本発明の化学増幅型のポジ型レジストにおいては、露光後の引き置きに  
伴う酸の失活による性能劣化を改良できるので、アミン類をクエンチャーとして  
添加することが好ましい。このようなアミン類としては、以下の各式で示される  
化合物を挙げることができる。

【0037】



## 【0038】

式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。

$R^{17}$ は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。

Aは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。

また、 $R^{12}$ ～ $R^{18}$ において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

## 【0039】

このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジ

アミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、2, 6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ビピリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1, 2-ジ(2-ピリジル)エタン、1, 2-ジ(4-ピリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1, 2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジルオキシ)エタン、4, 4'-ジピリジルスルフィド、4, 4'-ジピリジルジスルフィド、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2, 2'-ジピコリルアミン、3, 3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-オクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリンなどを挙げるができる。

【0040】

本発明のレジスト組成物は、その組成物中の、アルカリ水溶液に可溶性となりうる樹脂 100 重量部当たり、酸発生剤を 0.3～50 重量部の範囲で含有することが好ましい。式 (I I) の N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルと、式 (I I I a)、(I I I b) から選ばれる少なくとも 1 つのスルホニウム塩を酸発生剤として併用する場合、両者は通常、9 : 1～1 : 9 程度、さらには 8 : 2～2 : 8 程度の重量割合で用いるのが好ましい。クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物中の樹脂 100 重量部当たり、0.001～5 重量部の範囲、さらには 0.01～1 重量部の範囲で含有することが好ましい。

本発明の組成物は、また、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

#### 【0041】

本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態で液体のレジスト組成物となり、シリコンウェハーなどの基体上に、スピニングなどの常法に従って塗布される。

ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後、均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテートもしくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルもしくはピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノンもしくはシクロヘキサノンのようなケトン類；又は $\gamma$ -ブチロラクトンのような環状エステル類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0042】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理 (PEB) を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメ

チルアンモニウムヒドロキシドや（２-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液が用いられることが多い。

上記において、本発明の実施の形態について説明を行なったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。

#### 【 0 0 4 3 】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す％及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量（ $M_w$ ）及び多分散度（ $M_w/M_n$ ）は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値である。

#### 【 0 0 4 4 】

メタクリル酸２-エチル-２-アダマンチル／p-アセトキシスチレン共重合体（２０：８０）の合成

フラスコに、メタクリル酸２-エチル-２-アダマンチル 39.7 g（0.16モル）とp-アセトキシスチレン 103.8 g（0.64モル）とイソプロパノール 265 gを入れ、窒素雰囲気下にて75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル２, ２'-アゾビス（２-メチルプロピオネート） 11.05 g（0.048モル）をイソプロパノール 22.11 gに溶かした溶液を滴下した。75℃で約0.3時間、還流下で約12時間熟成した後アセトンで希釈し、反応液を大量のメタノールに注いで重合物を沈殿させ、濾別した。得られたメタクリル酸２-エチル-２-アダマンチルとp-アセトキシスチレンとの共重合体は250 g（ただし、メタノールを含んだウェットケーキの重量）であった。

#### 【 0 0 4 5 】

メタクリル酸２-エチル-２-アダマンチル／p-ヒドロキシスチレン共重合体（２０：８０）の合成

フラスコに、参考例3で得られたメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとp-アセトキシスチレンとの共重合体(20:80)250g、4-ジメチルアミノピリジン10.3g(0.084モル)およびメタノール202gを入れ、還流下にて20時間熟成した。冷却後、反応液を氷酢酸7.6g(0.126モル)で中和し、大量の水に注ぐことにより沈殿させた。析出した重合物を濾別し、アセトンに溶解させた後、大量の水に注いで沈殿させる操作を計3回繰り返して精製した。得られたメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとp-ヒドロキシスチレンとの共重合体は95.9gであった。また、重量平均分子量は約8600、分散度は1.65(GPC法:ポリスチレン換算)であり、共重合比は核磁気共鳴( $^{13}\text{C}$ -NMR)分光計により、約20:80と求められた。この樹脂を樹脂A1とする。

## 【0046】

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとp-アセトキシスチレン共重合体(30:70)の合成

フラスコに、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル59.6g(0.24モル)とp-アセトキシスチレン90.8g(0.56モル)とイソプロパノール279gを入れ、窒素雰囲気下にて75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)11.05g(0.048モル)をイソプロパノール22.11gに溶かした溶液を滴下した。75℃で約0.3時間、還流下で約12時間熟成した後アセトンで希釈し、反応液を大量のメタノールに注いで重合物を沈殿させ、濾別した。得られたメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとp-アセトキシスチレンとの共重合体は250g(ただし、メタノールを含んだウェットケーキの重量)であった。

## 【0047】

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとp-ヒドロキシスチレン共重合体(30:70)の合成

フラスコに、参考例5で得られたメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとp-アセトキシスチレンとの共重合体(30:70)250g、4-ジメチルアミノピリジン10.8g(0.088モル)およびメタノール239gを入



れ、還流下にて20時間熟成した。冷却後、反応液を冰酢酸8.0g(0.133モル)で中和し、大量の水に注ぐことにより沈殿させた。析出した重合物をアセトンに溶解させた後、水に注いで沈殿させる操作を計3回繰り返して精製した。得られたメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルとp-ヒドロキシスチレンとの共重合体の結晶は102.8gであった。また、重量平均分子量は約8200、分散度1.68(GPC法:ポリスチレン換算)であり、共重合比は核磁気共鳴( $^{13}\text{C}$ -NMR)分光計により、約30:70と求められた。この樹脂を樹脂A2とする。

## 【0048】

実施例1~6、及び比較例1~4

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2 $\mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルタで濾過して、レジスト液を調製した。

## 【0049】

樹脂	: 樹脂A1 (固形分量)	5.0部
	樹脂A2 (固形分量)	5.0部
酸発生剤	: 種類及び量は表1に記載	
クエンチャー	: 2, 6-ジイソプロピルアニリン	0.055部
溶剤	: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート	232.0部*
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	58.0部

\* 溶剤量には、樹脂溶液からの持ち込み分を含む。

## 【0050】

なお、表1中の「酸発生剤」の欄に示した記号は、それぞれ次の化合物を意味する。

## 【0051】

B1: N-(エチルスルホニルオキシ)スクシンイミド

B2: N-(ブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド

B3: N-(イソプロピルスルホニルオキシ)スクシンイミド

## 【0052】

C1: トリフェニルスルホニウム トリイソプロピルベンゼンスルホナート

C2: ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 2, 4, 6-トリイソプロピル3-ニトロベンゼンスルホナート

C3: 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス(2-シクロヘキシルエチルオキシカルボニル)ベンゼンスルホナート

C4: 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス(1-アダマンチルメチルオキシカルボニル)ベンゼンスルホナート

【0053】

ヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理を施したシリコンウエハーに各レジストをスピコートし、次に125℃、60秒の条件で、プロキシミティーホットプレート上にてプリバークを行って、厚さ0.10 $\mu$ mのレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜を形成したウエハーに、電子線描画装置((株)日立製作所製HL-800D、50keV)を用いて照射した。次に、ホットプレート上にて、110℃、60秒の条件でPEBを行い、さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像を行った。現像後のパターン断面を走査型電子顕微鏡で観察し、感度、解像度、形状を調べ、結果を表1に示した。

【0054】

実効感度: 0.10 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが1:1となる照射量で表示した。

【0055】

解像度: 実効感度の照射量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0056】

形状: パターン断面の形状を観察し、パターン形状が矩形で良好なものを○、逆テーパ形状のものを×として示した。

【0057】

パターン側壁の平滑性: パターン側壁の平滑性を観察し、パターン側壁にがたつき(ラインエッジラフネス)が認められるものを×、認められないものを○として示した。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

例 N o .	酸発生剤 及びその量	実効感度 [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	解像度 [ $\mu\text{m}$ ]	形状	パターン側壁 の平滑性
実施例 1	B1:1.0部 / C1:1.0部	13.5	0.07	○	○
実施例 2	B2:1.0部 / C1:1.0部	7.0	0.06	○	○
実施例 3	B3:1.0部 / C1:1.0部	12.8	0.07	○	○
実施例 4	B2:1.0部 / C2:1.0部	12.4	0.07	○	○
実施例 5	B2:1.0部 / C3:1.0部	9.0	0.06	○	○
実施例 6	B2:1.0部 / C4:1.0部	11.4	0.07	○	○
比較例 1	B1:1.0部 / —	21.0	0.10	×	○
比較例 2	— / C1:1.0部	31.0	0.07	×	×
比較例 3	— / C3:1.36部	21.0	0.07	×	×
比較例 4	— / C4:1.35部	33.0	0.07	×	×

【 0 0 5 9 】

## 【発明の効果】

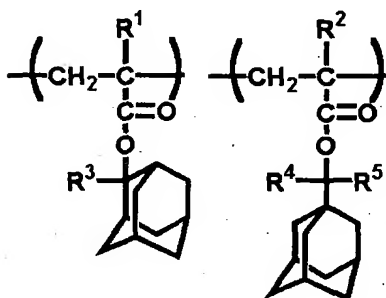
本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、高感度、高解像力を有し、パターンの矩形性などの形状不良が改善され、特にパターン側壁の平滑性に優れたレジストパターンを与える。また塗布性や残膜率、耐熱性などのレジスト諸性能も良好である。従ってこの組成物は、電子線、EUVなどのリソグラフィに適しており、それによって微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】高感度、高解像力を有し、特に改善されたラインエッジラフネスを与える、電子線、EUVリソグラフィなどに適した化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位及び下式(Ia)、(Ib)のいずれかで示される酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、感放射線性酸発生剤としてN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルとオニウム塩とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



(Ia)

(Ib)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 $R^3 \sim R^5$ は、それぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基を表す。)

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 1 2 4 6
受付番号	5 0 2 0 1 6 1 2 6 9 3
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 3 0 日

### <認定情報・付加情報>

#### 【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

#### 【代理人】

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4 - 5 - 3 3 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4 - 5 - 3 3 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亨

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100119471
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友 化学知的財産センター株式会社
【氏名又は名称】	榎本 雅之

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社